

アルカリ水熱反応による植物性バイオマスからの乳酸および酢酸の生成に関する基礎的研究

著者	閻 秀懿
号	4
学位授与番号	65
URL	http://hdl.handle.net/10097/37955

氏 名	YAN XIUYI 閻 秀 懿
授 与 学 位	博士 (学術)
学 位 記 番 号	学術 (環) 博第 6 5 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 19 年 3 月 27 日
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院環境科学研究科 (博士課程) 環境科学専攻
学 位 論 文 題 目	アルカリ水熱反応による植物性バイオマスからの乳酸および酢酸の生成に関する基礎的研究
指 導 教 員	東北大学教授 田路 和幸
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 田路 和幸 東北大学教授 土屋 範芳 東北大学教授 井奥 洪二 東北大学助教授 金 放鳴

論 文 内 容 要 旨

石油から生産され、かつ大量に消費され、最後は焼却や埋め立て処分される現在の汎用性プラスチックを、バイオマス由来で生分解性をもつプラスチックに置き換えていくことは、エネルギー資源の有効利用および環境保全の観点から極めて重要である。その 1 つであるポリ乳酸プラスチックの原料である乳酸は食品添加物にも認可されている安全性の高いヒドロキシカルボン酸で、現在は医薬品、化粧品の原料等の用途で使用されている。既存の乳酸製造方法には炭水化物からの微生物発酵法とアルカリ水溶液処理法がある。しかし、これらの方法は生産周期が長いという欠点があり、今後の利用増加への対応は困難と考えられる。また、セルロース構造が微生物作用あるいは水溶液のアルカリ作用を受けにくいいため、両方法ともセルロース系の処理には不適で、この対応としては前処理が必要である。このような事情から、植物性バイオマスの主要成分であるセルロースを含めて有効利用を図ることが望ましく、植物性バイオマスから乳酸を高効率で製造するプロセスの開発が求められている。

他方、路面凍結抑制剤として現在主に塩化カルシウムあるいは塩化ナトリウムが使用されているが、塩害の顕在化が懸念されている。これら塩化物系の路面凍結抑制剤に替わるものとして、酢酸カルシウム・酢酸マグネシウム系の路面凍結抑制剤 (CMA) がある。CMA は路面凍結防止に効果的で、しかも塩化物系の路面凍結抑制剤と比べて、道路施設や橋梁破損の原因となる腐食が少なく、環境を汚染しない、生態系に優しい路面凍結抑制剤として国内外で注目されている。しかし、CMA のコストが高いため、現時点での使用は限定的である。また、酢酸そのものは重要な化学工業原料で、その需要も多い。酢酸は、工業的には石油から生成したアセトアルデヒドを接触空気酸化して合成

されているが、バイオマスから酢酸を高効率に製造できれば、エネルギー資源の節約とバイオマス資源の循環的利用による持続可能な社会の構築に貢献することが期待される。

本研究は、アルカリ塩を添加した高温高压水を反応溶媒とし、植物性バイオマスから乳酸を高収率かつ選択的に生成するプロセスを開発するための研究であり、さらに、この乳酸生成プロセスを第1段階目反応とし、第2段階目反応としてその生成物を湿式酸化することによって、従来の研究で得られている酢酸収率よりもさらに高い収率が得られる酢酸生成プロセスとしても応用することを目的とする基礎的研究である。

亜臨界条件下の高温高压水は、イオン積が 300°C で極大値を示すなど、加水分解反応を促進することが期待できる物性値を有することが知られている。そこでまずはじめに、このような水熱反応の特徴を利用して植物性バイオマス廃棄物から乳酸を選択的に生成させるための反応条件について検討した。このためまずグルコースを用い、アルカリの種類を変えて乳酸の選択的生成への影響について検討した。次に、反応温度と反応時間を変えてグルコースからの乳酸の選択的生成への影響について調べた。さらに、グルコースに換えて植物バイオマスの主要成分としてセルロースと澱粉を用いて、反応条件を変えて乳酸選択的生成への影響についても検討した。これらの結果をまとめると以下のようなものである。

- (1) 比較的低濃度のアルカリ濃度の領域 ($<0.3\text{ M}$) では、二価のカチオンのアルカリ塩を用いた場合に一価カチオンのアルカリ塩を用いた場合よりも乳酸の収率が高く、乳酸の生成速度も高いことがわかった。これは、常温のアルカリ水溶液中の反応として、二価のカチオンは一価のカチオンよりグルコースの異性体であるフルクトースと反応中間体となる複合体を生成しやすく、これによって糖鎖の C-3 と C-4 間の炭素-炭素結合が切断しやすくなり、乳酸収率が高くなることが知られており、高温高压水中でも二価のカチオンに同様の効果があるためと推察される。
- (2) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用いた場合、グルコースのアルカリ水熱処理では、反応温度 300°C 、反応時間 60 s、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 濃度 0.32 M の条件下で、乳酸収率 20 % が得られた。
- (3) 反応温度 300°C 、反応時間 60 s、 NaOH 濃度 2.5 M の条件下で、グルコースから 27 % の乳酸収率が得られた。しかしこの場合、反応容器の腐食が顕著であった。
- (4) アルカリ水熱処理においては、グルコースから乳酸が生成するほか、酢酸やギ酸などの低級カルボン酸も生成しやすいことがわかった。
- (5) 植物性バイオマスの主要成分であるセルロースと澱粉の場合、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用いたアルカリ水熱処

理では、最大乳酸収率はグルコースの場合とほぼ同等であった。これらの結果から、微生物発酵法で難分解なセルロースでもアルカリ水熱処理では 60 s の短時間で容易に乳酸に転換できることがわかった。

次に、このときの反応生成物のなかから乳酸にいたる中間生成物を同定し、糖化学におけるアルカリ水溶液中での反応に関する知見を参考にして、アルカリ水熱反応によるグルコースからの乳酸生成反応経路を検討した。このため、まず、グルコースを試料とした反応実験を実施し、中間生成物を詳細に分析した。また、グルコースからの乳酸生成反応の中間生成物である炭素数が 5 以下の低級アルドースを出発原料とした実験を実施し、これらのアルドースからの中間生成物についても同様に分析した。これらの反応において得られた中間生成物に基づき、糖化学におけるアルカリ水溶液反応に関する知見を参考に、グルコースから乳酸への転換反応経路について検討した。さらに、乳酸生成反応以外の反応についても、検出した中間生成物に基づき、考察を加えた。これらの結果をまとめると以下のようである。

(1) アルカリ水熱反応により、炭素数 1 から 6 までのすべてのアルドースから乳酸が生成することがわかった。

(2) アルカリ水熱反応条件下でのグルコースからの乳酸生成反応経路は、先述の、低温度域でよく知られている C-3 と C-4 炭素間の炭素-炭素結合（中央から）の切断のほか、C-1 と C-2 炭素間および C-2 と C-3 炭素間の結合を切断する反応経路もあり、150℃以上の温度範囲では C-1 と C-2 炭素間の結合の切断がもっとも起こりやすいことが推測された。

(3) グルコースのアルカリ水熱反応ではアルドースの異性化とアルドール反応、逆アルドール反応による分解と重合などが重要な反応であり、これらの反応が競争的に起こる。このため、炭素数が 2 以下のアルドースから炭素数が 3 の乳酸が生成するし、乳酸以外のカルボン酸、糖酸および環状ケトンも生成される。

さらに、ここまでに明らかにした乳酸生成反応経路に基づく反応モデルと実験データを用いて、アルカリ水熱処理におけるグルコースからの乳酸生成反応について反応動学的解析を行った。ここでは、グルコースが最初に低分子アルドースに分解される反応に注目し、それらの分解反応速度を相対速度として推算し、優先反応経路を明らかにするとともに反応動学的検討を行った。これらの結果をまとめると以下のようである。

(1) これまで明らかにしたグルコースからの乳酸生成反応経路をモデル化し、グルコースの C-1 と

C-2 炭素間、C-2 と C-3 炭素間、および C-3 と C-4 炭素間のどの結合の開裂が乳酸生成反応として重要であるかを、それぞれの反応量の比 (K_1 、 K_2 、 K_3) として求めた。

(2) その結果、50℃でのアルカリ水溶液反応では K_3 が最大であり、70～80 % であると求められた。

この結果は、グルコースの C-3 と C-4 炭素間の結合が最も切れやすいという糖化学分野での知見と一致した。

(3) これらの反応のうちで優先的に進行する反応は温度領域によって異なり、150℃～300℃の温度範囲での NaOH アルカリ水熱反応では $K_1 > K_3 > K_2$ であることがわかった。また、300℃以上の温度範囲では $K_2 > K_3$ になることが推測された。

(4) これらの反応のみかけの活性化エネルギーの大小関係は、C-1 と C-2 炭素間の開裂反応 \geq C-2 と C-3 炭素間開裂反応 $>$ C-3 と C-4 炭素間開裂反応であり、このため反応温度によって優先的に進行する反応が異なることがわかった。

(5) ここまでの検討で、アルカリ水熱反応によるグルコースからの乳酸収率が 27 % までで止まっているのは水熱条件下において $K_1 > K_2 > K_3$ であるためと推測される。このことから、水熱反応により乳酸収率をさらに向上させるためには、C-3 と C-4 炭素間の結合を選択的に切断する工夫が必要であることが示唆された。

最後に、植物性バイオマス廃棄物から乳酸を高収率で生成させる反応プロセスを第 1 段目反応として利用し、第 1 段目反応において生成する乳酸や乳酸以外のすべての生成物を第 2 段目反応で湿式酸化させることによって酢酸を生成するアルカリ二段反応について検討した。また、このプロセスの実用化の可能性について考察した。

そのため、まず、乳酸の湿式酸化により酢酸を生成する反応における反応条件と酢酸収率の関係について検討した。次に、アルカリ二段反応法でグルコースから酢酸を最大収率で生成させるための最適反応条件について検討した。また、乳酸生成反応以外の反応を含めて、それぞれの反応経路の酢酸生成への貢献度について考察した。さらに、これらの結果に基づき、植物性バイオマスを用いた場合について検討した。結果をまとめると以下のようである。

(1) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用いたアルカリ二段反応プロセスにより、グルコースからの酢酸収率を 27 % にまで増加させることができた。その反応条件は、第 1 段目反応においては反応温度 300℃、反応時間 60 s、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 濃度 0.32 M であり、第 2 段目反応の反応温度は同じく 300℃であるが反応時間は 180 s と長くなり、酸化のための酸素供給率は 70 % である。

- (2) 得られた酢酸の約 1/3 が乳酸を経由して生成していることがわかった。また、乳酸以外の水溶性中間生成物からの酢酸の生成は乳酸を経由するものと同程度であった。なお、この中間生成物のうちアセトールからの酢酸収率は乳酸からの酢酸収率よりも高いことがわかった。
- (3) 植物性バイオマス廃棄物を処理した場合も、アルカリ二段反応プロセスにより得られた酢酸収率は、従来の研究で開発されたアルカリ触媒を用いない二段反応で得られた収率よりも高く、その 1.5 倍であった。
- (4) これまでの研究により、植物性廃棄物から酢酸カルシウム路面凍結抑制剤を製造するプロセスを実用化するには、25 % 以上の酢酸収率が必要とされている。このことから、本研究で提案した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用いるアルカリ二段反応プロセスは実用技術として十分期待できると考えられる。

論文審査結果の要旨

既存の乳酸製造方法には炭水化物からの微生物発酵法とアルカリ水溶液処理法がある。しかし、これらの方法は生産周期が長いという欠点がある。また、両方法ともセルロース系の処理には不適で、この対応としては前処理が必要である。また、酢酸は非常に重要な化学工業原料で、その需要も多い。現在、酢酸のほとんどは石油から合成されている。バイオマスから酢酸および乳酸を高効率に製造できれば、エネルギー資源の節約とバイオマス資源の循環的利用による持続可能な社会の構築に貢献することが期待される。

本研究は、アルカリを添加した高温高压水を反応溶媒とし、植物性バイオマスから乳酸を高収率かつ選択的に生成するプロセスを開発するための研究であり、さらに、この乳酸生成プロセスを第1段階目反応とし、第2段階目反応としてその生成物を湿式酸化することによって、従来の研究で得られている酢酸収率よりもさらに高い収率が得られる酢酸生成プロセスとしても応用することを目的とする基礎的研究であり、全編6章よりなる。

第1章は緒論である。

第2章では、アルカリ水溶液反応と水熱反応の特徴を利用して、廃棄物系バイオマスから乳酸を選択的に生成させるための反応条件の検討を行った。まず、アルカリの種類と濃度を変えてグルコースからの選択的乳酸生成への影響について検討した。次に、反応温度と反応時間を変化させグルコースからの選択的乳酸生成への影響について調べた。最後に、アルカリ水熱反応によって植物バイオマスの主要成分としてセルロースと澱粉を用いて、反応条件を変化させて乳酸の選択的生成への影響について検討した。

第3章では、アルカリ水熱反応において、グルコースから乳酸が生成する反応経路について検討した。そのためまず、グルコースを試料とした反応実験を実施し、中間生成物を分析した。また、グルコースからの乳酸生成反応の中間生成物である炭素数が5以下の低級アルドースを試料とした実験も実施し、これらのアルドースからの中間生成物についても同様に分析した。これらの検出された中間生成物に基づき、糖化学におけるアルカリ水溶液反応に関する知見を参考に、グルコースから乳酸への転換経路について検討した。最後に、乳酸生成反応以外の反応についても考察を加えた。これらの結果から、グルコースのアルカリ水熱反応ではアルドースの異性化とアルドール反応、逆アルドール反応による分解と重合が重要な反応であることを述べた。

第4章では、グルコースが最初に低分子アルドースに分解される反応に注目し、それらの分解反応速度を相対的な速度として推算し、優先的に起きる反応を明らかにするとともに乳酸収率の向上への方策について検討した。まず、解析に必要なデータを得るために、炭素数が1から6のアルドースを試料としたアルカリ水熱反応実験を実施し、各アルドースからの乳酸収率を求めた。次に、第3章で提案した乳酸生成反応経路に基づいて作成した反応モデルと得られた乳酸収率を用いて、グルコースからの乳酸生成の主な反応経路を解析した。また、本解析法を常温アルカリ水溶液反応によるグルコースからの乳酸生成反応へ適用し、本解析法の妥当性と適用性を確認した。

第5章では、乳酸を代表とする中間生成物を經由して酢酸を選択的に生成させるアルカリ二段反応法について検討した。また、乳酸生成反応経路以外の反応による生成物からの酢酸の生成を含めて、それぞれの反応経路の酢酸生成への貢献度について考察した。その結果、アルカリ二段法では酢酸収率はこれまでの最大収率の1.5倍の27%が得られること、および乳酸を經由する酢酸はそのうちの約1/3であることなどを明らかにした。

第6章は結論である。

以上本論文は、亜臨界領域のアルカリ性高温高压水中での反応によって、植物性バイオマスから乳酸を高収率、かつ選択的に生成させ、さらに、乳酸から酢酸を得るプロセスを開発するための基礎的研究について検討を行ったもので、環境リサイクル工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（学術）の学位論文として合格と認める。